





Cosmetic compositions for treating hair, containing a polymer produced by reaction of vinyl ester with polyether compound, then saponification

Patent number: DE19907587
Publication date: 2000-08-24
Inventor: LEINENBACH ALFRED (DE); HOESSEL PETER (DE);
SANNER AXEL (DE); DIEING REINHOLD (DE);
GOTSCHKE MICHAEL (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C08L31/04; C08L71/00; C08L83/12; C08L79/08;
A61K7/11
- european: C08G77/46, A61K7/06S22F, C08F283/12,
C08G65/331B2, C08G77/442, C08L71/02, C08L83/12
Application number: DE19991007587 19990222
Priority number(s): DE19991007587 19990222

Also published as:

 WO0049998 (A1)
 EP1154751 (A1)
 CA2363079 (A1)
 EP1154751 (B1)

Abstract of DE19907587

Use in cosmetic compositions for the hair, of a polymer (I) produced by radical polymerization of (i) at least one vinyl ester (II) of a 1-24C carboxylic acid in presence of (ii) a polyether compound (III) and optionally (iii) one or more other copolymerizable monomers (IV), then at least partial saponification of ester residues of (II). Independent claims are also included for the following: (a) cosmetic hair-treating compositions containing (I); and (b) (I) produced by using as (III), a polyether-containing silicone derivative (IIIa), a compound (IIIb) produced by reacting poly(ethyleneimine) with alkylene oxide, or homo- or co-polymers (IIIc) of ethylenically unsaturated polyether-containing compounds.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 07 587 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 31/04
C 08 L 71/00
C 08 L 83/12
C 08 L 79/08
A 61 K 7/11

⑲ Aktenzeichen: 199 07 587.5
⑳ Anmeldetag: 22. 2. 1999
㉑ Offenlegungstag: 24. 8. 2000

DE 199 07 587 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Dieing, Reinhold, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;
Gotsche, Michael, Dr., 68167 Mannheim, DE;
Hössel, Peter, Dr., 67105 Schifferstadt, DE; Sanner,
Axel, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Leinenbach,
Alfred, 67161 Gönheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Haarkosmetische Formulierungen
- ⑤⑦ Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
 - b) polyetherhaltigen Verbindungen und
 - c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren
- und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), in haarkosmetischen Formulierungen.

DE 199 07 587 A 1

DE 199 07 587 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige oder wäßrig/alkoholische haarkosmetische Formulierungen enthaltend als Filmbildner Polymerisate, hergestellt durch Polymerisation von Vinylestern und optional weiteren radikalisch copoly-

5 merisierbaren Monomeren in Gegenwart einer polyetherhaltigen Verbindung, und anschließende zumindest teilweise Verseifung.

Für die Festigung von Haarfrisuren werden seit fast 50 Jahren synthetische Polymere eingesetzt. Während in der Anfangszeit bevorzugt Vinylactam-Homo- und Copolymere zum Einsatz kamen, haben später carboxylatgruppenhaltige Polymere zunehmend an Bedeutung gewonnen. Anforderungen an Haarfestigerharze sind z. B. eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Schwierigkeiten bereitet die Kombination verschiedener Eigenschaften. So zeigen Polymere mit guten Festigungseigenschaften oftmals geringe Elastizitäten, so daß bei mechanischer Beanspruchung der Frisur die Festigungswirkung durch Schädigung des Polymerfilm oft erheblich beeinträchtigt wird.

Verbesserungsbedarf besteht daher vor allem bei der Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares.

Ziel der Erfindung war es daher, haarkosmetische Formulierungen mit filmbildenden Polymeren zu finden, die der Frisur eine starke Festigung bei gleichzeitig hoher Elastizität verleihen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 20 a) mindestens einem Vinylester in Gegenwart von
b) polyetherhaltigen Verbindungen

und gegebenenfalls mindestens eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren c) und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a), in haarkosmetischen Formulierungen.

Pfropfpolymerisate von Polyvinylalkohol auf Polyalkylenglykole sind bereits bekannt.

DE 10 77 430 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten von Vinylestern auf Polyalkylenglykole.

DE 10 94 457 und DE 10 81 229 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten von Polyvinylalkohol auf Polyalkylenglykolen durch Verseifung der Vinylester und deren Verwendung als Schutzkolloide, wasserlösliche Verpackungsfolien, als Schlichte- und Appreturmittel für Textilien und in der Kosmetik.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate kann es während der Polymerisation zu einer Pfropfung auf die polyetherhaltigen Verbindungen (b) kommen, was zu den vorteilhaften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Es sind jedoch auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar.

35 Je nach Pfropfungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten sowohl reine Pfropfpolymerisate als auch Mischungen der o. g. Pfropfpolymerisate mit ungepfropften polyetherhaltigen Verbindungen und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren a) und c) zu verstehen.

Als polyetherhaltige Verbindungen (b) können sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden. Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende Struktureinheiten.

-(CH₂)₂-O-, -(CH₂)₃-O-, -(CH₂)₄-O-, -CH₂-CH(R⁶)-O-,
-CH₂-CHOR⁷-CH₂-O-

mit

R⁶ C₁-C₂₄-Alkyl;

45 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-.

Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere handeln.

Bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I verwendet,

50 $R1\{O(R2-O)u\{R3-O\}v\{R4-O\}w\{A\{R2-O\}x\{R3-O\}y\{R4-O\}z\}_nR5\}_n$

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

55 R² bis R⁴ -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

R⁶ C₁-C₂₄-Alkyl;

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

A -C(=O)-O-, -C(=O)-B-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-;

B -(CH₂)_r-, Arylen, ggf. substituiert;

60 n 1 bis 1000;

s 0 bis 1000;

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

65 w 0 bis 5000;

x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

DE 199 07 587 A 1

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge C_1-C_{24} bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C_1-C_{24} verethert bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden.

Als Alkylreste für R^1 und R^5 bis R^7 seien verzweigte oder unverzweigte C_1-C_{24} -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2, 2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2, 2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C_1-C_{12} -, besonders bevorzugt C_1-C_6 -Alkylketten genannt.

Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich kleiner 1.000.000 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100.000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50.000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40.000.

Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 mol.-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol.-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol.-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol.-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige Verbindungen b) verwendet werden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z. B. an Penterythrit, Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z. B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25.000, wie z. B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z. B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$, Polyalkoholrest;

R^5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

R^2 bis R^4 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R^6 C_1-C_{12} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

n 1 bis 8;

s 0;

u 2 bis 2000;

v 0 bis 2000;

w 0 bis 2000.

Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether b) Polymerisate der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

R^5 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

R^2 bis R^4 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R^6 C_1-C_6 -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

n 1;

s 0;

u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

w 0 bis 500.

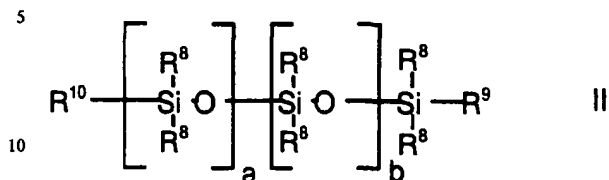
Als Polyether können jedoch auch Silikonderivate eingesetzt werden. Geeignete Silikonderivate sind die unter dem INCI Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil® (der Fa. T. Goldschmidt), Alkasil® (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer® (der Fa. Genesee), Belsil® (der Fa. Wacker), Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen mit den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

Silikone werden in der Haarkosmetik im allgemeinen zur Verbesserung des Griffs eingesetzt. Die Verwendung von po-

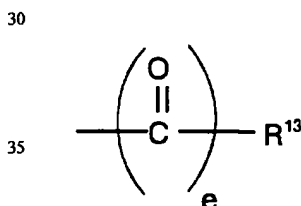
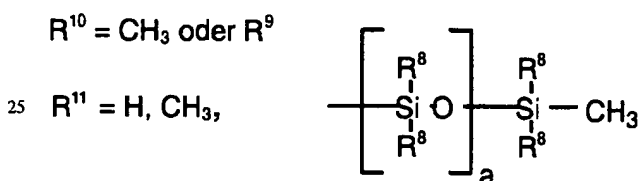
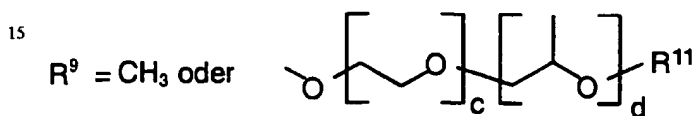
DE 199 07 587 A 1

lyetherhaltigen Silikonderivaten als Polyether (b) in den erfindungsgemäßen Polymeren kann deshalb zusätzlich zu einer Verbesserung des Griffs der Haare führen.

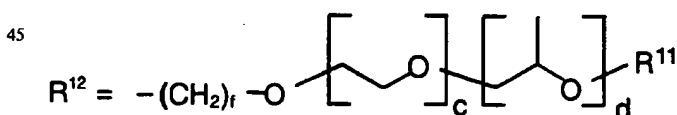
Bevorzugte Vertreter solcher polyetherhaltigen Silikonderivaten sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:



wobei:



R^{13} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $e = 0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet, und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{12} sind, wobei:



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30.000 liegt,

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist.

Bevorzugte Reste R^9 und R^{12} sind solche, bei denen die Summe aus $c+d$ zwischen 5 und 30 beträgt.

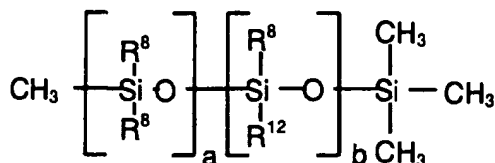
Bevorzugt werden die Gruppen R^8 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Toluyl und Xylyl und R^{12} .

Besonders geeignete Reste R^{11} sind solche, bei denen im Falle von $\text{R}^{11} = \text{---}(\text{CO})_e\text{---}\text{R}^{13}$ R^{13} ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH_2 , COOH , SO_3H tragen kann.

Bevorzugte anorganische Reste R^{13} sind, für den Fall $e = 0$, Phosphat und Sulfat.

Besonders bevorzugte polyetherhaltige Silikonderivate sind solche der allgemeinen Struktur:

DE 199 07 587 A 1



Des weiteren können als Polyether (b) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Als polyetherhaltige Verbindungen b) können aber auch Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20.000, bevorzugt 500 bis 10.000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

Für die Polymerisation in Gegenwart der Polyether b) seien als Komponente a) folgende radikalisch polymerisierbare Monomere genannt:

Vinylester von aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₄-Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Undecylensäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinensäure, Cerotinsäure sowie Melissensäure.

Bevorzugt werden Vinylester der oben genannten C₁-C₁₂-Carbonsäuren, insbesondere der C₁-C₆-Carbonsäuren, verwendet. Ganz besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Monomeren aus der Gruppe a) copolymerisiert werden.

Die Vinylester (a) können daneben auch in Mischung mit einem oder mehreren, ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Comonomeren (c) eingesetzt werden, wobei der Anteil dieser zusätzlichen Monomeren auf maximal 50 Gew.-% beschränkt sein sollte. Bevorzugt sind Anteile von 0 bis 20 Gew.-%. Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert sein kann.

Die bevorzugten zusätzlich eingesetzten ethylenisch ungesättigten Comonomere (c) können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:



wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR¹⁶, NH₂, -NHR¹⁶, N(R¹⁶)₂;

M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺, NH₄⁺, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

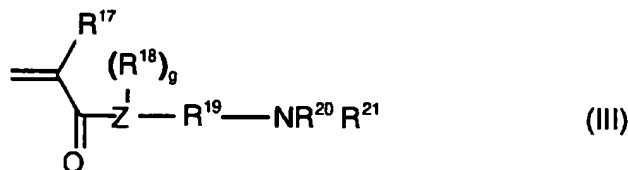
die Reste R¹⁶ können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

R¹⁵ und R¹⁴ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (c) sind zum Beispiel Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-Gegenionen abgeleitet sein.

Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylenglykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₂₄-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (III)



mit

R¹⁷ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R¹⁸ = H, Methyl,

DE 199 07 587 A 1

R^{19} = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,

R^{20}, R^{21} = C_1 - C_{40} Alkylrest,

Z = Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$

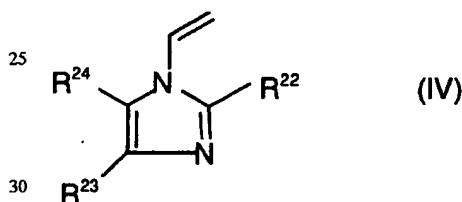
Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C_1 - C_{40} linearen, C_3 - C_{40} verzweigt-kettigen, oder C_3 - C_{40} carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

Bevorzugte Comonomere der Formel III sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid.

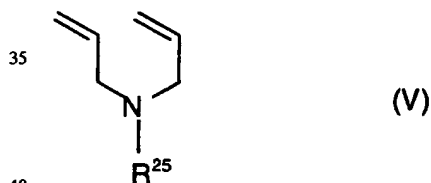
Ebenfalls verwendbare Comonomere (c) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_4 Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

Andere geeignete Comonomere (c) sind Allylester von C_1 - C_{40} linearen, C_3 - C_{40} verzweigt-kettigen oder C_3 - C_{40} carbocyclische Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether, Vinylformamid, Vinylmethacrylamid, Vinylamin; Vinylactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IV geeignet, worin R^{22} bis R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht:



Weitere geeignete Comonomere (c) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (V)



mit R^{25} = C_1 - bis C_{24} -Alkyl

Weitere geeignete Comonomere (c) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

Besonders geeignete Comonomere (c) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonoacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure; Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoxethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoxethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid; Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbest, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethacrylamid, Vinylamin; Methylvinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

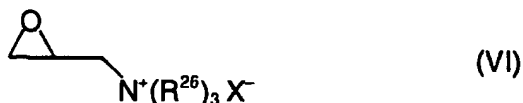
Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbest, Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat,

DE 199 07 587 A 1

n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z. B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf folgende Weise quaternisiert werden:
Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.
Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z. B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (VI) eingesetzt werden ($R^{26} = C_1$ - bis C_{40} -Alkyl).



Beispiele hierfür sind zum Beispiel:
(Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (c) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

Des weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z. B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan. Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidinen, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™.

Die erfindungsgemäßen Comonomere (c) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propanediol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-Propanediol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a) in Gegenwart der Polyether sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwir-

DE 199 07 587 A 1

kung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoil)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfid, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfat.

Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf eingesetztes Monomer liegen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%.

Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen.

Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.

Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, daß man die polyetherhaltige Verbindung b) in mindestens einem Monomer der Gruppe a) und eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z. B. 10% des zu polymerisierenden Gemisches aus der polyetherhaltigen Verbindung b), mindestens einem Monomeren der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die polyetherhaltigen Verbindungen der Gruppe b) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppe c) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Polymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Polymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente a) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist. Um wasserunlösliche Produkte, die während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Polymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Polymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z. B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt.

Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nichtionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von W. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954), hingewiesen.

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Polymerisate. Sofern man Lösungen des Polymerisates in einem organischen Lösemittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Polymerisates 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

Bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) 10–98 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) 2–90 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0–50 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

Besonders bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) 50–97 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) 3–50 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0–30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

Ganz besonders bevorzugt sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) 65–97 Gew.-% mindestens eines Vinylesters von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
- b) 3–40 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung und
- c) 0–20 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

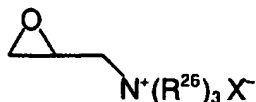
Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymeren werden die Estergruppen der ursprünglichen Monomere a) und gegebenenfalls weiterer Monomere nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse

DE 199 07 587 A 1

gespalten. Im nachfolgenden wird dieser Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer Base, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen eingesetzt. Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base, von der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit und dem Wassergehalt der Lösung.

Der Verseifungsgrad der Polyvinylestergruppen liegt im Bereich von 1 bis 100%, bevorzugt im Bereich von 40 bis 100%, besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 100%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 100%.

Die so hergestellten Polymerisate können durch Umsetzung von im Polymer vorhandenen Hydroxyl- und/oder Aminofunktionen mit Epoxiden der Formel VI nachträglich kationisiert werden ($R^{26} = C_1$ bis C_{40} Alkyl).



(VI)

Dabei können bevorzugt die Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Einheiten und Vinylamin-Einheiten, entstanden durch Hydrolyse von Vinylformamid, mit den Epoxiden umgesetzt werden.

Die Epoxide der Formel VI können auch in situ durch Umsetzung der entsprechenden Chlorhydrine mit Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, erzeugt werden.

Bevorzugt wird 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 25 bis 250, besonders bevorzugt 25 bis 200, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 und 150, liegen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Die K-Werte werden bestimmt nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64, und 71 bis 74 (1932) in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen.

Nach der Verseifung können die Polymerlösungen zur Entfernung von Lösungsmitteln wasserdampfdestilliert werden. Nach der Wasserdampfdestillation erhält man je nach Verseifungsgrad, Art der Polyether b), der Vinylester a) und der eventuell eingesetzten Monomere c) wäßrige Lösungen oder Dispersionen.

Die Polymerisatlösungen und -dispersionen können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z. B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trockenpulver läßt sich durch Lösen bzw. Redispersieren in Wasser erneut eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit sowie eine geringere Neigung für Keimbefall.

Anstelle der wasserdampfdestillierten Polymerlösungen können auch die alkoholischen Polymerlösungen direkt in Pulverform überführt werden.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispersiblen Polyalkylenoxid- bzw. Polyglycerin-haltigen Polymerisate eignen sich hervorragend zur Verwendung in haarkosmetischen Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen Polymere, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester, eignen sich als Stylingmittel und/oder Konditionierungsmittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzensprays, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsbereich können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05–20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester
- b) 20–99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0–79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z. B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d. h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z. B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispersible Polyester, Polyurethane (Luviset® P. U. R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copoly-

DE 199 07 587 A 1

mere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z. B. Luviser® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z. B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luviskol® VBM).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z. B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polysparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas). In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- a) 0,1–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester
- b) 20–99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0–70 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0–20 Gew.-% weitere Bestandteile

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester
- b) 55–94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5–20 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0,1–5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0–10 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z. B. Laureth-4; Cetethe, z. B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetyl ether; Cetearethe, z. B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyltrimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester
- b) 60–99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05–10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0–20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z. B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z. B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acry-

DE 199 07 587 A 1

lates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditionierungsmittel eingesetzt werden. Als Konditionierungsmittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung.

Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05–10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymeren, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Vinylestern und optional weiterer polymerisierbarer Monomere in Gegenwart polyetherhaltiger Verbindungen und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester
- b) 25–94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5–50 Gew.-% Tenside
- c) 0–5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
- d) 0–10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinosulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamidopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditionierungsmittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymeren eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

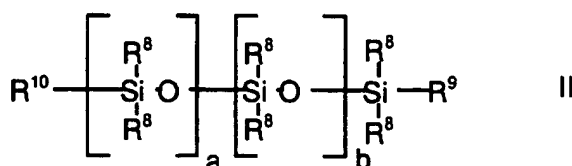
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Silikonderivaten und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester.

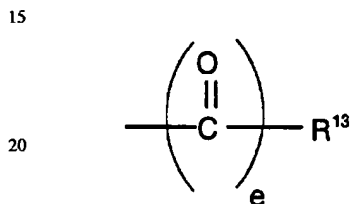
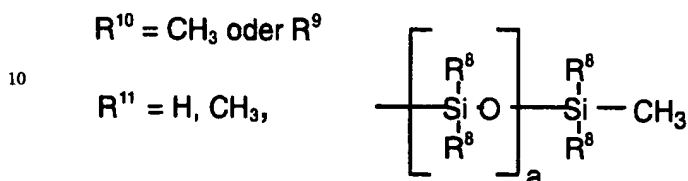
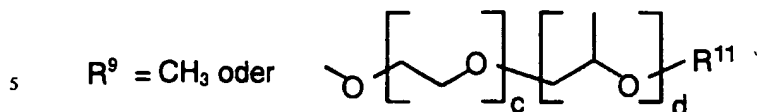
Bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Silikonderivaten, die folgende Strukturelemente enthalten:

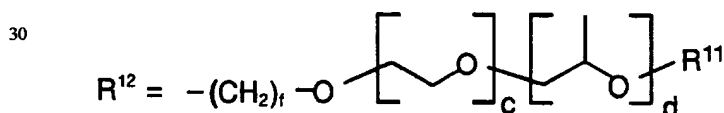


DE 199 07 587 A 1

wobei:



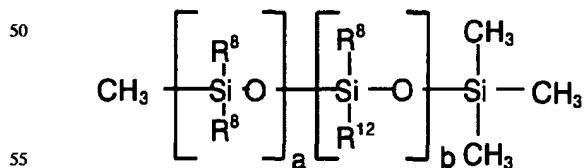
25 R^{13} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $e = 0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet, und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{12} sind, wobei:



35 mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,
 und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
 a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30.000 liegt,
 40 c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist,
 und
 c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Vinylesterfunktionen der ursprünglichen Vinylester.
 45 Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester einer C_1 - C_{24} -Carbonsäure, in Gegenwart von
 b) polyetherhaltigen Silikonderivaten der allgemeinen Struktur:



55 und
 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

60 und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester a).
 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) einem Vinylester einer C_1 - C_{24} Carbonsäure in Gegenwart von
 b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden und
 65 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließende zumindest teilweise Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester.
 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

DE 199 07 587 A 1

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄ Carbonsäure in Gegenwart von
- b) Homo- und Copolymeren ethylenisch ungesättigten polyetherhaltigen Verbindungen und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließende zumindest teilweise Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Vinylester.

Herstellungsbeispiele

Herstellvorschrift für Beispiele 1 bis 26

In einem Polymerisationsgefäß wird die polyetherhaltige Verbindung vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Unter Rühren werden Vinylacetat und gegebenenfalls die weiteren Monomeren in 3 h zudosiert. Gleichzeitig wird eine Lösung von 1,4 g tert.-Butylperpivalat in 30 g Methanol ebenfalls in 3 h zugegeben. Danach wird noch 2 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Polymerisat in 450 ml Methanol gelöst. Zur Verseifung gibt man bei 30°C 50 ml einer 10%igen methanolischen Natriumhydroxidlösung zu. Nach ca. 40 min. wird die Reaktion durch Zugabe von 750 ml 1%iger Essigsäure abgebrochen. Das Methanol wird durch Destillation entfernt.

Die K-Werte wurden 1%ig in N-Methylpyrrolidon bestimmt.

Tabelle

Beispiel	Pfropfgrundlage	Vinylester	Comonomer	K-Wert	Verseifungsgrad [%]
1	PEG 1500 ¹ 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	47	> 95
2	PEG 4000 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	51	> 95
3	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	54	> 95
4	PEG 6000, 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	49	> 95
5	PEG 6000, 22 g	Vinylacetat 410 g	—	73	> 95
6	PEG 6000, 410 g	Vinylacetat 410 g	—	42	> 95
7	PEG 9000, 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	58	> 95
8	Polyglycerin 2200, 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	66	> 95
9	PEG-PPG-Block- copolymer 8000 ² , 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	45	> 95
10	Methylpolyethylen- glykol 2000 ³ 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	47	> 95
11	Alkylpolyethylenglykol 3500 ⁴ 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	48	> 95
12	PPG 4000 ⁵ 72 g	Vinylacetat 410 g	—	50	> 95
13	PEG 20000 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	69	> 95
14	PEG 20000 103 g	Vinylacetat, 410 g	—	64	> 95

DE 199 07 587 A 1

Bei- spiel	Pfropfgrundlage	Vinylester	Comonomer	K- Wert	Verseifungs- grad [%]
5 15	PEG 20000 137 g	Vinylacetat, 410 g	—	59	> 95
16	PEG 20000 615 g	Vinylacetat, 410 g	—	55	86
10 17	PEG 35000 72 g	Vinylacetat, 410 g	—	77	> 95
18	PEG 35000 137g	Vinylacetat, 410 g	—	80	> 95
19	PEG 35000 205 g	Vinylacetat, 410 g	—	65	97
15 20	Dimethicone copolyol ⁶ , 202 g	Vinylacetat, 410 g	—	58	> 95
20 21	Poly(Natriummeth- acrylat-co-methyl- polyethylenglykol- methacrylat) ⁷ 103 g,	Vinylacetat, 410 g		43	> 95
22	ethoxyliertes Poly- ethylenimin ⁸	Vinylacetat, 410 g		52	> 95
25 23	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 386 g	Methylmethacrylat, 24 g	47	> 95
24	PEG 20000, 72 g	Vinylacetat, 328 g	N-Vinylpyrrolidon, 82	61	> 95
30 25	PEG 20000, 72 g	Vinylacetat, 362 g	3-Methyl-1-vinyl- imidazoliummethyl- sulfat, 48 g	53	> 95
26	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 367 g	N-Vinylformamid, 41 g	57	> 95 %
35 27	PEG 6000, 72 g	Vinylacetat, 326 g	N-Vinylformamid, 82 g	67	> 95 %

- 40 1 PEG x: Polyethylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht x
 2 Lutrol F 68 der Fa. BASF Aktiengesellschaft (PPG: Polypropylenglykol)
 3 Pluriol A 2000 E der Fa. BASF Aktiengesellschaft
 4 Lutensol AT 80 der Fa. BASF Aktiengesellschaft (C₁₆-C₁₈-Fettalkohol + 80 EO)
 45 5 Polypropylenglykol mit mittlerem Molekulargewicht 4000
 6 Belsil DMC 6031 TM der Fa. Wacker Chemie GmbH
 7 Molverhältnis Natriummethacrylat/Methylpolyethylenglykolmethacrylat 4:1; Methylpolyethylen-
 50 glykol mit Molmasse ca. 1000
 8 hergestellt aus 12,5 % Polyethylenimin (mittleres Molekulargewicht 1400) und 87,5 % Ethylenoxid

Beispiel 28

55

Umsetzung mit 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid

Zu 400 g einer 32,9%igen Lösung aus Beispiel 3 gibt man 22 g einer 60%igen wässrigen Lösung von 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid sowie 3,5 g Natriumhydroxid. Man rührt 3 Stunden bei 60°C und anschließend
 60 zwei weitere Stunden bei 90°C. Man erhält eine klare Lösung.

Beispiel 29

65

Umsetzung mit 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid

Zu 400 g einer 15,3%igen Lösung aus Beispiel 26 gibt man 46 g einer 60%igen wässrigen Lösung von 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid sowie 6 g Natriumhydroxid. Man rührt 3 Stunden bei 60°C und anschließend
 zwei weitere Stunden bei 90°C. Man erhält eine klare Lösung.

DE 199 07 587 A 1

Formulierungsbeispiele

Beispiel 30

Formulierung Aerosolhaarschaum

5

2,00% Copolymer aus Beispiel 3

2,00% Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)

67,7% Wasser

10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)

10

q. s. Parfümöl

Beispiel 31

(Vergleichsbeispiel)

15

2,00% Polymergehalt Luviquat Hold (Polquaternium-46)

2,00% Luviquat Mono LS (Coco trimonium methyl sulfat)

67,7% Wasser

10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)

20

q. s. Parfümöl

Mit Beispiel 30 und Beispiel 31 (Vergleichsbeispiel) wurden Halbseitentests an Modellköpfen durchgeführt. Die Beurteilung erfolgte subjektiv durch geschulte Friseure und Labormitarbeiter.

25

Notenskala von 1 (sehr gut) bis 3 (schwach)

	Beispiel 30	Beispiel 31 (Vergleichsbeispiel)
Aufschäumen:	1	1
Konsistenz des Schaumes:	1	1
Verteilbarkeit:	1	1
Griff nasses Haar:	1-	2
Naßkämmbarkeit:	1-	2+
Festigung:	1	2+
Trockenkämmbarkeit:	2+	2
Klebrigkeit:	1	1-
Griff des trockenenHaares:	1-	2+
Elastizität des Haares	1	2-

30

35

40

45

Die Formulierung aus Beispiel 30 bewirkte im Vergleich zur Formulierung aus Beispiel 31 (Vergleichsbeispiel) eine bessere Festigung, eine bessere Naßkämmbarkeit, eine geringere Klebrigkeit sowie eine erhöhte Elastizität der Haare.

50

Beispiel 32

Aerosolhaarschaum

INCI

55

4,00% Copolymer aus Beispiel 19

0,20% Cremophor A 25

1,00% Luviquat Mono CP

5,00% Ethanol

1,00% Panthenol

10,0 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)

q. s. Parfümöl

ad 100% Wasser

Ceteareth-25

Hydroxyethyl cetyldimonium phosphate

60

65

DE 199 07 587 A 1

Beispiel 33

Pumpschaum

- 5 2,00% Copolymer aus Beispiel 7
2,00% Luviflex Soft (Polymergehalt)
1,20% 2-Amino-2-methyl-1-propanol
0,20% Cremophor A 25
0,10% Uvinul P 25 PEG-25 PABA
10 q. s. Konservierungsmittel
q. s. Parfümöl
ad 100% Wasser

15 Beispiel 34

Pumpspray

- 20 4,00% Copolymer aus Beispiel 17
1,00% Panthenol
0,10% Uvinul MS 40 Benzophenone-4
q. s. Konservierungsmittel
q. s. Parfümöl
ad 100% Wasser
25

Beispiel 35

Pumpspray

- 30 4,00% Copolymer aus Beispiel 9
1,00% Panthenol
0,10% Uvinul M 40 Benzophenone-3
q. s. Konservierungsmittel
35 q. s. Parfümöl
ad 100% Ethanol

Beispiel 36

Haarspray

- 40 5,00% Copolymer aus Beispiel 6
0,10% Siliconöl Dow Corning DC 190 Dimethicone Copolyol
45 35,00% Dimethylether
5,00% n-Pentan
ad 100% Ethanol
q. s. Parfümöl

50 Beispiel 37

Haarspray VOC 55%

- 55 3,00% Copolymer aus Beispiel 4
7,00% Luviset P. U. R. Polyurethane-1
40,00% Dimethylether
15,00% Ethanol
q. s. Parfümöl
60 ad 100% Wasser

65

DE 199 07 587 A 1

Beispiel 38

Haargel

0,5% Carbopol 980	Carbomer	5
3,00% Copolymer aus Beispiel 18		
0,10% Phythantriol		
0,50% Panthenol		
q. s. Parfümöl		
q. s. Konservierungsmittel		10
ad 100% Wasser		

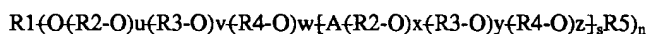
Beispiel 39

Haarshampoo bzw. Duschgel

0,5% Copolymer aus Beispiel 28		15
40,00% Texapon NSO	Sodium Laureth Sulfate	
5,00% Tego Betain L 7	Cocamidopropyl Betaine	20
5,00% Plantacare 2000	Decyl Glucoside	
1,00% Propylenglycol		
q. s. Citronensäure		
q. s. Konservierungsmittel		
1,00% Natriumchlorid		25
ad 100% Wasser		

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
 - b) polyetherhaltigen Verbindungen und
 - c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren
- und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), in haarkosmetischen Formulierungen. 35
2. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von
 - b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I 40



in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-, Polyalkoholrest; 45

R⁵, C₁-C₂₄-Alkyl, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R² bis R⁴ (CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR-CH₂-;

R⁶ C₁-C₂₄-Alkyl;

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

A -C(=O)-O-, -C(=O)-B-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-; 50

B -(CH₂)_t-, Arylen, ggf. substituiert;

n 1 bis 1000;

s 0 bis 1000;

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

w 0 bis 5000;

x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000; 60

und

c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

3. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von 65

a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

DE 199 07 587 A 1

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;
 R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
 R^2 bis R^4 $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-CH_2-CH(R^6)$ -, $-CH_2-CHOR^7-CH_2$ -,
 R^6 C_1 - C_{12} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

n 1 bis 8;

s 0;

u 2 bis 2000;

v 0 bis 2000;

w 0 bis 2000;

und

c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

4. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

a) mindestens einem Vinylester von C_1 - C_{24} -Carbonsäuren in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

R^5 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

R^2 bis R^4 $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-CH_2-CH(R^6)$ -, $-CH_2-CHOR^7-CH_2$ -,

R^6 C_1 - C_6 -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

n 1;

s 0;

u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

w 0 bis 500;

und

c) gegebenenfalls eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a), in haarkosmetischen Formulierungen.

5. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

a) mindestens einem Vinylester von C_1 - C_{24} -Carbonsäuren in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Silikonderivaten und

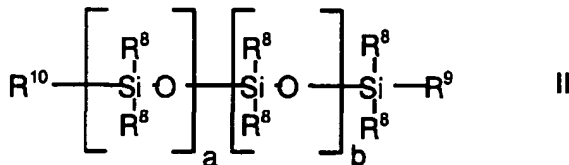
c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktion der ursprünglichen Monomeren a).

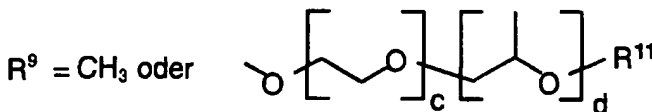
6. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

a) mindestens einem Vinylester von C_1 - C_{24} -Carbonsäuren in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Silikonderivaten der allgemeinen Formel II

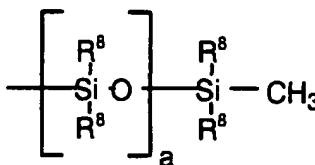


wobei:

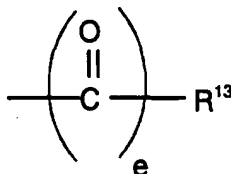


$R^{10} = \text{CH}_3 \text{ oder } R^9$

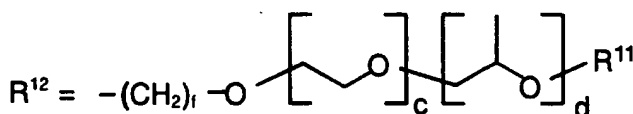
$R^{11} = \text{H, CH}_3,$



DE 199 07 587 A 1



R¹³ ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann, oder für den Fall e = 0, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet, und wobei die Reste R⁸ identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R¹² sind, wobei:



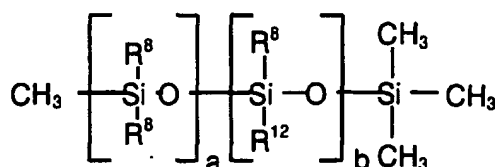
mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R⁸, R⁹ oder R¹⁰ ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obenannter Definition ist,

und f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

a und b ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30.000 liegt, c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist, und

gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

7. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Formel II folgende Bedeutung besitzt:



8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

a) mindestens einem Vinylester von C₁-C₂₄-Carbonsäuren in Gegenwart von

b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Alkylenoxiden und

c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomeren a).

9. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen verwendet werden.

10. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid verwendet wird.

11. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenimin ein Molekulargewicht zwischen 300 und 20.000 besitzt.

12. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b) durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten alkylenoxidhaltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.

13. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b) durch Polymerisation von Polyalkylenoxidvinylethern und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.

14. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die polyetherhaltigen Verbindungen b) durch Polymerisation von Polyalkylenoxid(meth)acrylaten und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt worden sind.

15. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß c) ausgewählt wird aus der Gruppe:

Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie z. B. Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z. B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-

DE 199 07 587 A 1

methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

16. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- a) 10-90 Gew.-%
- b) 2-90 Gew.-%
- c) 0-50 Gew.-%

betragen.

17. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- a) 50-97 Gew.-%
- b) 3-50 Gew.-%
- c) 0-30 Gew.-%

betragen.

18. Verwendung von Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- a) 65-97 Gew.-%
- b) 3-35 Gew.-%
- c) 0-20 Gew.-%

betragen.

19. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:

- a) 0,05-20 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
- b) 20-99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0-79,05 Gew.-% weitere Bestandteile

20. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:

- a) 0,1-10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
- b) 20-99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0-70 Gew.-% eines Treibmittel
- d) 0-20 Gew.-% weiterer Bestandteile

21. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt sind:

- a) 0,1-10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
- b) 55-94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5-20 Gew.-% eines Treibmittel
- d) 0,1-5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0-10 Gew.-% weiterer Bestandteile

22. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt ist:

- a) 0,1-10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1
- b) 60-99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05-10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0-20 Gew.-% weitere Bestandteile

23. Haarkosmetische Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie wie folgt zusammengesetzt ist:

- a) 0,05-10 Gew.-% des Polymeren gemäß Anspruch 1,
- b) 25-94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5-50 Gew.-% Tenside
- d) 0-5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0-10 Gew.-% weiterer kosmetische Bestandteile

24. Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure, in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Silikonderivaten und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a).

25. Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure in Gegenwart von
- b) polyetherhaltigen Verbindungen erhältlich durch Umsetzung von Polyethyleniminen mit Alkylenoxiden und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließender zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a).

26. Polymere, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- a) einem Vinylester einer C₁-C₂₄-Carbonsäure in Gegenwart von
- b) Homo- und Copolymeren ethylenisch ungesättigten polyetherhaltigen Verbindungen und
- c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomeren

und anschließende zumindest teilweise Verseifung der Esterfunktionen der ursprünglichen Monomere a).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.